

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-180919

(43)Date of publication of application : 14.09.1985

(51)Int.Cl.

C01G 37/04

(21)Application number : 59-036000

(71)Applicant : TOYO SODA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.1984

(72)Inventor : KATO AKIYOSHI  
UEDA MASUO  
KUDO MASAYUKI

## (54) MANUFACTURE OF HIGH-PURITY CHROMIUM CHLORIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled high-purity chromium chloride in high yield by heating impure anhydrous chromium chloride in an atmosphere inactive to anhydrous chromium chloride at an appropriate temp. for a comparatively short time.

CONSTITUTION: The impure anhydrous chromium chloride is heated at 650W 950°C in an atmosphere inactive to anhydrous chromium chloride such as Ar, and the high-purity chromium chloride is obtained in high yield with a little evaporation loss of CrCl<sub>3</sub> and little decomposition of CrCl<sub>3</sub> into CrCl<sub>2</sub>. When a large amt. of compds. whose b.p. are close to or higher than the b.p. of CrCl<sub>3</sub> such as CuCl and MnCl<sub>2</sub> are present in the impure anhydrous chromium chloride, said compds. are previously heated at ≥700°C and vaporized in gaseous chlorine atmosphere. And the anhydrous chromium chloride obtained by condensing said vaporized material is preferably subjected to said heating treatment. The anhydrous chromium chloride contg. a large amt. of FeCl<sub>3</sub> is preferably heated at ≥ b.p. of FeCl<sub>3</sub> and ≤600°C, and then subjected to said heating treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-180919

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月14日

C 01 G 37/04

7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高純度塩化クロムの製造法

⑮ 特 願 昭59-36000

⑯ 出 願 昭59(1984)2月29日

⑰ 発 明 者 加 藤 明 美 横浜市戸塚区戸塚町4500番地

⑱ 発 明 者 植 田 益 夫 八王子市川口町2903-7

⑲ 発 明 者 工 藤 正 行 横浜市戸塚区戸塚町4500番地

⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高純度塩化クロムの製造法

## 2. 特許請求の範囲

1) 不純無水塩化クロムを無水塩化クロムに対して不活性な雰囲気中 650～950℃で加熱することを特徴とする高純度塩化クロムの製造法

2) 無水塩化第二鉄の沸点以上 800℃以下で加熱した不純無水塩化クロムを用いる特許請求の範囲1)項記載の方法

3) 不純無水塩化クロムを塩素ガス雰囲気中 700℃以上で気化させ、それを凝縮して得た無水塩化クロムを用いる特許請求の範囲1)項又は2)項記載の方法

4) フェロクロム、クロマイトなどのクロム含有物質を用いる特許請求の範囲1)項～3)項いずれか記載の方法

## 4. 発明の詳細な説明

本発明は高純度塩化クロムの製造法に関する。

さらに詳しくは、無水塩化クロムを各種熱処理する

ことにより高純度塩化クロムを製造する方法である。

無水塩化クロムを加熱し、その中に含まれる各種金属塩化物を、その蒸気圧差を利用して精製する方法は一般的に行われている。

塩化第二クロム( $\text{CrCl}_2$ )は不活性ガス中で約 700℃の高温に加熱すると気化と同時に難揮発性の塩化第一クロムへの分解が起ること、及び( $\text{CrCl}_3$ )が気化又は分解しない 600℃以下の温度では塩素ガス中においても  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ などの低沸点塩化物が、 $\text{CrCl}_2$ と複塩を作り除去しきれないことなどから、従来  $\text{CrCl}_2$ の精製にあたっては塩素ガス中 700℃以上の高温で  $\text{CrCl}_2$ を気化させ、それを高温で凝縮させる方法が採られている。

しかし、この方法ではFe、Ni等は除去しきれず、高純度塩化クロムを必要とする場合には不充分である上に、 $\text{CrCl}_2$ の損失が大きい。

従って、高純度塩化クロムを必要とする場合、従来は高純度の金属クロム、クロムカーバイト、酸塩化クロムなどを塩素化して製造する方法が採られ

ている。

本発明者らは、不純クロム含有物質から高純度塩化クロムを製造する方法につき鋭意検討した結果、不純  $\text{CrCl}_3$  を、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$  のような  $\text{CrCl}_3$  に対して不活性な雰囲気中で  $650 \sim 950^\circ\text{C}$  で短時間加熱することにより、

$\text{CrCl}_3$  の塩化損失及び  $\text{CrCl}_3$  への分解の少ない従って収率よく高純度塩化クロムを得ることを見出し本発明を完成した。

次に本発明を詳細に述べる。

本発明での加熱処理時間、温度は次のとおりである。

即ち、加熱によるクロム損失を最小限に抑えたい場合には、約  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  で 1時間以内、又、極めて高純度の塩化クロムを得る場合は  $800^\circ\text{C}$  近辺で長時間加熱するか、又は  $900^\circ\text{C}$  近辺で比較的短時間加熱処理すればよい。

又  $\text{CrCl}_3$  のみが必要であれば得られた塩化物を再塩素化することで得られる。

本発明で用いる不純無水塩化クロム中に  $\text{CuCl}_2$ 、

$\text{MnCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoCl}_2$  などのように沸点が

$\text{CrCl}_3$  に近い、又はそれより高い塩化物が多く存在する場合は、予めこれらを塩素ガス中で加熱塩化させ、それを凝縮させたものを不活性ガス中で前記したように加熱処理することが好ましい。又、本発明者らは、特に  $\text{FeCl}_3$  含量の多い無水塩化クロムを用いる場合には、これを直接不活性ガス中で加熱処理すると  $\text{CrCl}_3$  と  $\text{FeCl}_3$  が複塩を形成し、この塩化によるものと思われるクロムの損失が大きいことをみだした。

このような場合には、 $\text{FeCl}_3$  含量の多い無水塩化クロムを  $\text{FeCl}_3$  の沸点以上、 $800^\circ\text{C}$  以下であらかじめ加熱処理し次で  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  で不活性ガス中で加熱処理すると、純度の高い塩化クロムを収率よく得ることが出来る。

本発明の方法で得る高純度塩化クロムのクロム含量は不活性ガス中  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  で 1時間以内の加熱処理であれば  $32.7 \sim 32.8\text{wt}\%$  であり、 $\text{CrCl}_3$  の理論計算値 ( $32.8\%$ ) によく一致する。

しかし、分析値にあらわれない程度の  $\text{CrCl}_3$  の存

在により、本発明で得られる高純度塩化クロムは水溶性となる。この性質は  $\text{CrCl}_3$  を水溶液電解する場合は非常に有利であるとともに、水素還元、溶融塩電解などの方法で金属クロムを得る場合、有機クロム酸塩を製造する場合などで用いる際、特に好適である。

次に実施例で本発明を更に詳述する。

#### 実施例 1

$\text{Cr}: 67.1\%$ 、 $\text{Fe}: 23.3\%$  のフェロクロムを  $1000^\circ\text{C}$  で塩素ガスと接触させ塩素化し、塩化した塩素化生成物を温度毎に捕集して、 $400 \sim 850^\circ\text{C}$  の高温部と、室温  $\sim 400^\circ\text{C}$  の低温部に夫々表 1 に示した組成の塩化物を得た。クロムの  $85\%$  は高温部、 $35\%$  は低温部に  $\text{CrCl}_3$  として得られた。

又高温部、低温部に得た塩化物の夫々約  $10\text{g}$  を  $\text{Ar}$  ガス気流中で表 2 に示した温度で加熱した結果、表 2 に示した組成の高純度塩化クロムが得られた。

得られた高純度塩化クロムは水溶性であった。

#### 比較例

実施例 1 で得た高純度捕集塩化物を塩素ガス気流中  $900^\circ\text{C}$  で塩化させ、 $500^\circ\text{C}$  以上で凝縮させて得た  $\text{CrCl}_3$  中には、 $\text{Fe}$  で  $3600\text{ppm}$ 、 $\text{Ni}$  で  $1200\text{ppm}$  含まれていた。又、クロム収率は  $95\%$  であった。

#### 実施例 2

実施例 1 で得た捕集塩化物を塩素ガス中  $400^\circ\text{C}$  で 1時間加熱処理し、又は、 $\text{Ar}$  ガス中で 1時間加熱処理した後、これらを  $\text{Ar}$  ガス中  $800^\circ\text{C}$  で 1時間加熱処理した結果、加熱部に表 3 に示した組成の高純度塩化クロムが収率よく得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様フェロクロムを  $800^\circ\text{C}$  で塩素化して得た捕集塩化物 ( $\text{Cr}: 18.3$ 、 $\text{Fe}: 14.1$ 、 $\text{Ni}: 0.23$ 、 $\text{Mn}: 0.12$ 、 $\text{Cu}: 0.003$ 、 $\text{Co}: 0.04$ 、 $\text{Al}: 0.11$ 、 $\text{Ti}: 0.01$ 、 $\text{V}: 0.05\text{wt}\%$ ) を塩素ガス気流中  $900^\circ\text{C}$  で加熱して

$\text{CrCl}_3$  を塩化させ  $400^\circ\text{C}$  以上の高温部で捕集した塩化物 ( $\text{Cr}: 32.5$ 、 $\text{Fe}: 0.075$ 、 $\text{Ni}: 0.17$ 、 $\text{Mn}: 0.04$ 、 $\text{Cu}$  :

0.0012, Co:0.0057, Al:0.001, Ti: <0.0005, V: <0.0003 wt% ) を、Arガス中 800℃で 1時間加熱して Cr:32.8%, Fe:8ppm, Ni:5ppm, Mn:74ppm, Cu:18ppm, Co:5ppm, Al:<10ppm, Ti:<5ppm, V:<3ppm の高純度塩化を得た。

塩素ガス中で気化脱離させる工程のクロム収率は 86%, Arガス処理の収率は 97% であった。

表1 フェロクロムの塩素化生成物組成

	単位 wt%											
	Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	C	Cd
フェロクロム	67.1	23.3	0.28	0.15	0.012	0.030	0.11	—	1.2	0.12	6.1	—
高温部結集塩化物	32.3	0.46	0.11	0.019	0.0038	0.0066	0.001	<0.0005	<0.001	<0.0003	—	残
低温部結集塩化物	16.4	16.4	0.13	0.094	0.016	0.025	0.021	0.012	<0.001	0.017	—	残

表2 精製塩化物組成

原料塩化物	加熱 温度 ℃	加熱 時間 hr	Cr収率 %	精製物組成											
				Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	Ca	
高温部精製 塩化物	700	1	99	(32.7)	270	520	150	19	32	<10	<5	<10	<5	残	
		1	90	(32.8)	22	6	47	19	<2	<10	<5	<10	<5	残	
	800	3	85	(33.0)	5	<5	9	14	<2	<10	<5	<10	<5	残	
		4	77	(33.1)	<5	<5	8	14	<2	<10	<5	<10	<5	残	
	900	1	28	(41.0)	<5	<5	5	11	<2	<10	<5	<10	<5	残	
低温部精製 塩化物	800	1	67	(32.7)	240	30	470	120	46	220	<5	<10	<5	残	

単位 Cr : %, Cr以外 : ppm

理論値 CrCl<sub>3</sub>, Cr : 32.84%, Ca : 67.16%CrCl<sub>2</sub>, Cr : 42.31%, Ca : 57.69%

表3 精製塩化物組成

予備加熱条件	Cr 収率 %	Cr	Fe	Ni	Mn	Cu	Co	Al	Ti	Si	V	Ca
Cl <sub>2</sub> ガス中 400℃	91	(32.7)	140	9	850	130	48	140	<5	<10	<5	残
Ar ガス中 600℃	92	(32.7)	120	22	780	110	76	210	<5	<10	<5	残

単位 Cr : wt%, Cr以外 : ppm